

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. März 2003 (27.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/024494 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61L 15/58**,
15/46, 15/18, C09J 9/00, 11/04, C08K 3/08

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WAGENER, Michael
[DE/DE]; Friedrich-Missler-Str. 41, 28211 Bremen (DE).
HARTWIG, Andreas [DE/DE]; Beckstr. 10d, 27721 Ritterhude (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/10463

(74) Anwalt: GASSNER, Wolfgang; Nägelebachstr. 49 A,
91052 Erlangen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. September 2002 (18.09.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

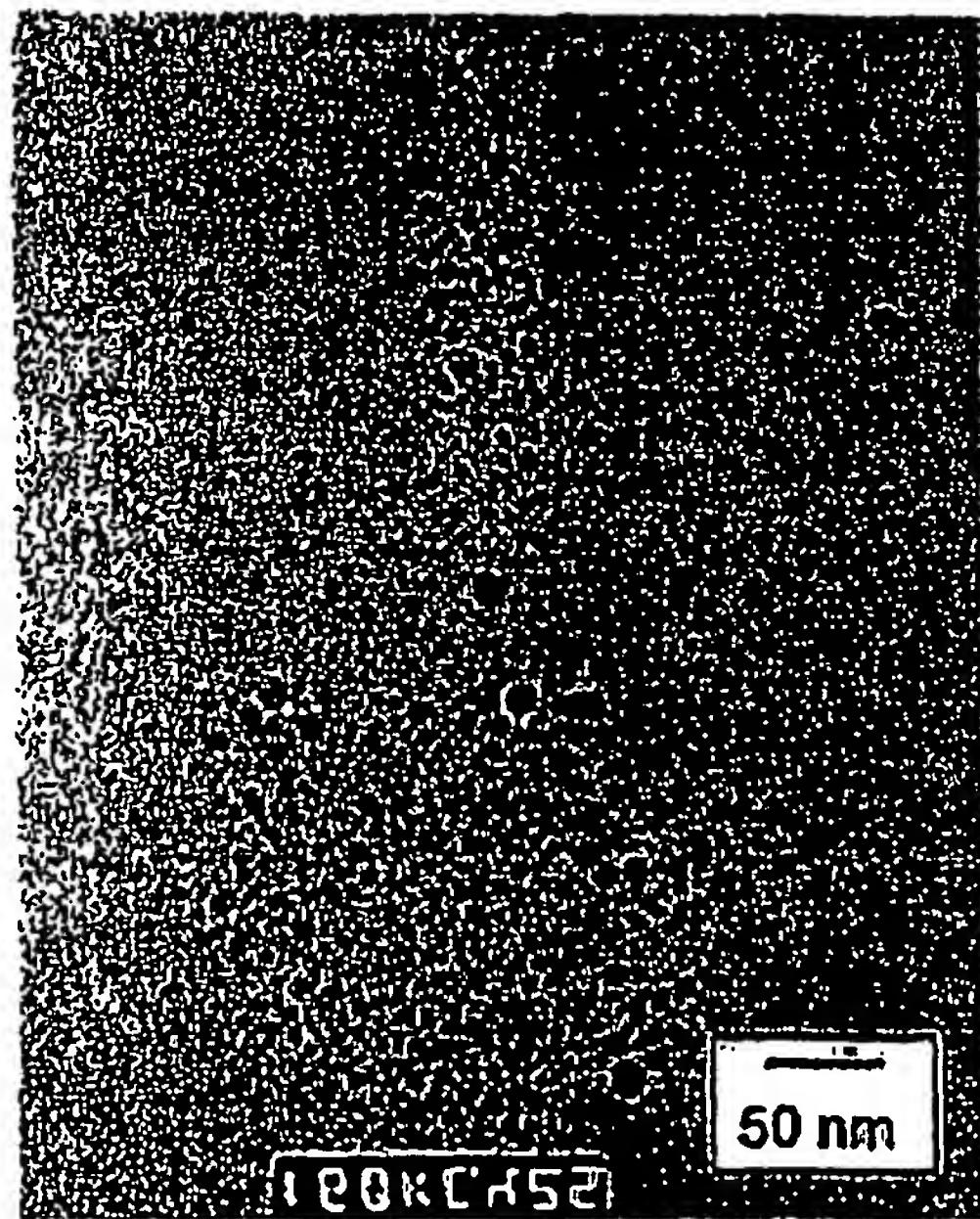
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BIO-GATE BIOINNOVATIVE MATERIALS GMBH [DE/DE]; Neumeyerstr. 48, 90411 Nürnberg (DE).

(54) Title: ANTIMICROBIAL ADHESIVE AND COATING SUBSTANCE AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(57) Abstract: The invention relates to an antimicrobial adhesive and coating substance that, as an antimicrobial constituent, contains metallic silver particles having a content of fewer than 5 ppm of silver ions, sodium ions and potassium ions.

(54) Bezeichnung: ANTIMIKROBIELLER KLEB- UND BESCHICHTUNGSSTOFF UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DESSELBEN

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen antimikrobiellen Kleb- und Beschichtungsstoff, der als antimikrobielle Komponente metallische Silber-Partikel mit einem Gehalt von weniger als 5 ppm an Silber-, Natrium- und Kalium-Ionen enthält.



WO 03/024494 A1

BEST AVAILABLE COPY



TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

**Antimikrobieller Kleb- und Beschichtungsstoff und Verfahren
zur Herstellung desselben**

5 Die Erfindung betrifft einen antimikrobiellen Kleb- und Be-
schichtungsstoff, eine Verwendung des Kleb- und Beschich-
tungsstoffs und ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Die Erfindung betrifft das Gebiet der Kleb- und Beschich-
10 tungsstoffe für im weitesten Sinne medizinische, medizintech-
nische oder hygienetechnische Anwendungen. Insbesondere zur
Herstellung von Pflastern, Wundauflagen, Kathetern, hygieni-
schen Verpackungsmitteln, zur Beschichtung der vorgenannten
15 Materialien sowie zur Beschichtung von Komponenten medizin-
technischer Vorrichtungen, von Wänden von hygienisch zu hal-
tenden Räumen und dgl. werden antimikrobielle Kleb- und Be-
schichtungsstoffe verwendet. Durch die Verwendung solcher
Kleb- und Beschichtungsstoffe soll die Ansiedlung von Mikro-
organismen verhindert werden.

20 Aus der DE 199 58 458 A1 ist eine antimikrobielle Wundauflage
bekannt. Die Wundauflage ist aus einem synthetischen Polymer-
material hergestellt, welches metallionenhaltige Zeolithe
enthält.

25 Die US 6,124,374 beschreibt eine antimikrobielle Haftcreme
für Gebisse. Als antimikrobieller Wirkstoff sind hier 2-
wertige Kupfersalze zugesetzt.

30 Aus der US 6,216,699 B1 ist ein Haftklebstoff bekannt, dem
als antimikrobieller Wirkstoff Diodomethyl-p-tolylsulfon zu-
gesetzt ist.

35 Die bekannten antimikrobiellen Zusätze sind nicht besonders
universell. Sie sind spezifisch auf die jeweilige Matrix ab-

gestimmt. Die antimikrobielle Wirksamkeit der damit versetzten Materialien hält nicht besonders lange an.

Aus der WO 95/20878 ist ein Verfahren zur Herstellung von
5 bakteriziden oder fungiziden Kunststoffkörpern bekannt. Dabei wird mittels Dünnschichttechnik zunächst eine dünne Silberschicht auf eine Folie aufgebracht. Die Folie wird anschließend zerkleinert. Die zerkleinerte Folie wird aufgeschmolzen und dann mittels herkömmlicher Techniken in die gewünschte
10 Form gebracht. – Das Verfahren ist äußerst zeit- und kostenaufwändig. Es ist die Herstellung eines besonderen Zwischenprodukts und dessen Zerkleinerung erforderlich.

Aus der EP 0 190 504 ist eine antimikrobielle Zusammensetzung
15 bekannt, welche 5 bis 10 Gew.% Silber enthält. Zur Verbesserung der antimikrobiellen Eigenschaften ist zusätzlich ein hydratisierbares oder ein hydratisiertes Oxid zugesetzt.

Die DE 31 10 681 C2 beschreibt ein Material für Knochenimplantate. Das Material ist aus einem Polymer hergestellt, dem als antimikrobieller Wirkstoff Silberphosphat zugesetzt ist.
20

Aus der WO 81/02667 ist ein antimikrobielles chirurgisches Implantat bekannt. Dem Implantat ist als antimikrobieller
25 Wirkstoff metallisches Silber zugesetzt.

Die gattungsgemäße WO 82/01990 beschreibt einen Knochenzement auf der Basis von Polymethylmethacrylat als Hauptkomponente, dem als antimikrobieller Wirkstoff 5 Vol.% eines Silbersalzes zugesetzt ist.
30

Die US 5,837,275 offenbart ein antimikrobielles Material, das u.a. Silberpartikel mit einer Korngröße von weniger als 200 nm enthält. Das Silbergitter weist künstlich erzeugte Git-

terstörungen und Fehlstellen auf, um die Freisetzung von Silber-Ionen zu erleichtern.

Aus der WO 84/01721 ist ein mit Silbersulfat oder Silberazetat versehenes Material bekannt. Dieses Material setzt in einer umgebenden Flüssigkeit innerhalb von 24 Stunden eine Konzentration von mehr als 1 µM an Silber-Ionen frei.

Die DE 32 288 849 A1 beschreibt ein Material mit einem Überzug aus Silber. Dem Material ist elementarer Kohlenstoff oder Titan zugesetzt. Der Zusatz soll eine erhöhte Freisetzung von Silber-Ionen in die Umgebung erleichtern.

Die US 4,849,233 offenbart einen Knochenzement, dem etwa 10 Gew.% elementares Silber sowie Titanoxid oder Tantaloxid zugesetzt sind. Der Knochenzement zeichnet sich durch eine hohe Rate der Freisetzung an Silber-Ionen aus.

Die antimikrobielle Wirksamkeit der nach dem Stand der Technik bekannten Materialien ist mit der so genannten Hemmhofmessung nachgewiesen worden. Die Hemmhofmessung ist z.B. beschrieben in Raad I. et al., J. Infec. Dis. 173 (1996). Dabei wird das zu prüfende Material in ein Nährmedium, z.B. Agar, eingebettet. Wegen der Freisetzung antimikrobiell wirkender Metall-Ionen bildet sich um das Material ein Hemmhof. Die Ausbildung und die Größe eines solchen Hemmhofs ist nach dem Stand der Technik als Anzeichen für die antimikrobielle Wirksamkeit des Materials gewertet worden.

Die nach dem Stand der Technik bekannten Materialien haben den Nachteil, dass sie anfänglich eine zu hohe Konzentration an Silber-Ionen freisetzen. Materialien, welche einen Hemmhof zeigen, sind nach neueren Erkenntnissen nicht für den Einsatz im medizinischen Bereich geeignet. Solche Materialien geben Silber-Ionen in makroskopisch sichtbaren Mengen an das umge-

bende Gewebe ab. Derartige Mengen an Silber-Ionen sind jedoch zytotoxisch. So weit solche Materialien von den Zulassungsbehörden überhaupt zugelassen werden, erfolgt eine Zulassung inzwischen nur noch nach Arzneimittelrecht. Eine solche Zulassung ist äußerst kosten- und zeitaufwändig.

Insgesamt gesehen ist nach dem Stand der Technik bisher kein antimikrobieller Kleb- und Beschichtungsstoff bekannt, der im Hemmhoftest keinen Hemmhof zeigt und damit nicht zytotoxisch ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile nach dem Stand der Technik zu beseitigen. Es soll insbesondere ein möglichst einfach und kostengünstig herstellbarer Kleb- und Beschichtungsstoff angegeben werden, der nicht zytotoxisch ist und dessen antimikrobielle Wirksamkeit möglichst lange anhält. Nach einem weiteren Ziel der Erfindung soll der Kleb- und Beschichtungsstoff möglichst universell einsetzbar sein und die Herstellung dünner Beschichtungen ermöglichen. Ferner soll ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung des Kleb- und Beschichtungsstoffs angegeben werden.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der Ansprüche 1, 22 und 23 gelöst. Zweckmäßige Ausgestaltungen ergeben sich aus den Merkmalen der Ansprüche 2 bis 21 und 24 bis 35.

Nach Maßgabe der Erfindung wird ein antimikrobieller Kleb- und Beschichtungsstoff vorgeschlagen, der als antimikrobielle Komponente metallische Silber-Partikel mit einem Gehalt von weniger als 5 ppm an Silber-, Natrium- und Kalium-Ionen enthält. - Der vorgeschlagene Kleb- und Beschichtungsstoff weist eine besonders lang anhaltende antimikrobielle Wirkung auf. Er ist nicht zytotoxisch, d.h. im Hemmhoftest ist kein Hemmhof zu beobachten. Das wird darauf zurückgeführt, dass stetig eine geringe Rate an Silber-Ionen von den Silber-Partikeln

freigegeben und an die Oberfläche des Kleb- und Beschichtungsstoffs diffundiert. Die geringe Freisetzungsrates wird nach derzeitigem Kenntnisstand durch den besonders geringen Gehalt an Silber-, Natrium- und Kalium-Ionen zurückgeführt, 5 der insgesamt kleiner als 5 ppm ist. Die nach dem Stand der Technik bekannten Materialien enthalten überwiegend Silber-Partikel, die anfänglich eine hohe Rate an Silber-Ionen freisetzen. Eine hohe Freisetzungsrates an Silber-Ionen wird z. B. durch einen gestörten Gitteraufbau der Silber-Partikel oder 10 durch einen hohen Gehalt an Ionen in den Silber-Partikeln erreicht. Gerade das ist nach dem Gegenstand der vorliegenden Erfindung nicht gegeben.

Unter dem Begriff Kleb- und Beschichtungsstoff ist vorliegend 15 allgemein ein synthetisch hergestelltes Material auf organischer Basis zu verstehen. Das Material härtet im Allgemeinen nach der Verarbeitung aus. Es kann sich dabei um einen Anstrichstoff, um einen Lack, einen Klebstoff, insbesondere auch auf duro- oder thermoplastischer Basis handeln.

20 Nach einer ersten Ausgestaltung ist die mittlere Korngröße der Partikel kleiner als 100 nm, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 50 nm. Solche Silber-Partikel eignen sich zur Herstellung nanodisperser antimikrobieller Kleb- und Beschichtungsstoffe. 25

Nach einer weiteren Ausgestaltung sind die Silber-Partikel aus Aggregaten von Primärpartikeln mit einer mittleren Korngröße zwischen 10 und 150 nm gebildet. Solche Silber-Partikel 30 eignen sich zur Herstellung so genannter nanoporöser antimikrobieller Kleb- und Beschichtungsstoffe.

Nach einer vorteilhaften Ausgestaltung weisen die Primärpartikel eine mittlere Korngröße im Bereich von 80 bis 140 nm 35 auf. Aus derartigen Primärpartikeln gebildete Silber-Partikel

zeigen eine besonders gute antimikrobielle Wirksamkeit. Sie sind nicht zytotoxisch.

Nach einer vorteilhaften Ausgestaltung weisen die Aggregate 5 eine mittlere Korngröße von 1 bis 20 µm, vorzugsweise 10 bis 20 µm, auf. Die Oberfläche der Aggregate beträgt zweckmäßig-
gerweise 3 bis 6 m²/g. Sie können eine Porosität von bis zu 95% aufweisen. Zweckmäßigerweise liegt die Porosität zwischen 10 und 95%. Die vorgenannten Merkmale tragen zu einer gleich-
mäßigen und zytotoxisch unbedenklichen Abgabe von Silber-
Ionen an der Oberfläche des Materials bei.

Zweckmäßigerweise ist der antimikrobielle Kleb- und Beschich-
tungsstoff aus mindestens einer flüssigen organischen Kompo-
nente hergestellt. Diese kann nach Art eines Lacks oder einer
Anstrichfarbe durch das Verflüchtigen eines Lösungsmittels
ausgehärtet werden. Es ist aber auch möglich, die organische
Komponente zum Aushärten z.B. mittels UV-Licht, Wärme oder
anderer physikalische Einflüsse zu polymerisieren. Der anti-
mikrobielle Kleb- und Beschichtungsstoff kann auch durch Mi-
schen der organischen Komponente mit mindestens einer weite-
ren flüssigen organischen Komponente hergestellt sein. Bei
der weiteren organischen Komponente kann es sich z.B. um ei-
nen Härter handeln, der eine Polymerisation bewirkt. Die Sil-
ber-Partikel können unmittelbar der flüssigen organischen
Komponente oder auch unmittelbar einem flüssigen Vorprodukt
derselben zugesetzt sein. So gelingt es auf besonders einfa-
che Weise, eine besonders homogene Dispersion der Silber-
Partikel herzustellen. Es ist also insbesondere nicht erfor-
derlich, mit hohem Zeit- und Kostenaufwand ein Zwischenpro-
dukt herzustellen und dieses dann weiterzuverarbeiten.

Nach einer weiteren Ausgestaltung können 0,01 bis 5,0 Gew.%
an Silber-Partikeln zugesetzt sein. Vorzugsweise sind 0,01
35 bis 2,0 Gew.% zugesetzt. Die erfindungsgemäß verwendeten Sil-

ber-Partikel sind bereits in einer geringen Konzentration langanhaltend antimikrobiell wirksam, ohne eine zytotoxische Wirkung hervorzurufen. Sie sind zweckmäßigerweise sphärisch, insbesondere kugelförmig, ausgebildet. Das erleichtert das 5 Einmischen der Silber-Partikel in die flüssige organische Komponente. Es kann schnell eine homogene Dispersion hergestellt werden. Vorteilhafterweise sind die Aggregate vollständig mit der organischen Komponente infiltriert.

10 Die organische Komponente und/oder die weitere organische Komponente können als wesentlichen Bestandteil ein Acrylat oder ein Methacrylat enthalten. Sie können ferner als wesentlichen Bestandteil ein Epoxid, Urethan, Silikon oder Cyanacrylat enthalten.

15 In einer weiteren Ausgestaltung enthält der antimikrobielle Kleb- und Beschichtungsstoff als weiteren Zusatz Kationen mindestens eines der folgenden Metalle: Au, Pt, Pd, Ir, Sn, Cu, Sb, Zn. Der weitere Zusatz erhöht und/oder verlängert die 20 antimikrobielle Wirksamkeit. Die Kationen sind zweckmäßigerweise gebunden in Ionentauschern, in Form eines Komplexes oder als Salz zugesetzt. Die Kationen können aus dem Kleb- und Beschichtungsstoff an dessen Oberfläche diffundieren und dort ihre antimikrobielle Wirksamkeit entfalten. In diesem 25 Zusammenhang hat es sich auch als zweckmäßig erwiesen, als Salz das Salz einer, vorzugsweise polymeren, Carbonsäure zu verwenden.

Der Klebstoff kann ein Haftklebstoff sein. Die organische 30 und/oder die weitere organische Komponente kann einen oder mehrere der folgenden Zusätze enthalten: Lösungsmittel, Füllstoff, Pigment, Bindemittel, Weichmacher, Trockenstoff, Fungizid. Der Beschichtungsstoff kann ein Lack, ein Anstrichstoff oder eine aushärtbare Dispersion sein.

Nach weiterer Maßgabe der Erfindung ist eine Verwendung des erfindungsgemäßen Kleb- und Beschichtungsstoffs zur Herstellung und/oder Beschichtung von Wundauflagen, Verbandsstoffen, Inkontinenzprodukte, z.B. Windeln, medizinischen Vorrichtungen, Verpackungsmitteln, zum Beschichten von Wänden von Gebäuden, Gehäusen und/oder Bauteilen technischer Vorrichtungen vorgesehen. z.B. können die Gehäuseinnenwände von Klimaanlagen, die Wände von Operationssälen, Behälter zum Herstellen und Lagern von verderblichen Lebensmitteln, Verpackungsmittel für medizinische Einwegvorrichtungen, medizinische Einwegvorrichtungen, Verbandsmaterial, medizinische Instrumente usw. mit dem erfindungsgemäßen Material beschichtet oder daraus hergestellt sein.

15 Nach weiterer Maßgabe der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Kleb- und Beschichtungsstoffs mit folgenden Schritten vorgesehen:

Erzeugen eines Silberdampfs mittels Sputtern oder durch Verdampfen in einem Vakuumrezipienten,

Kondensieren des Silberdampfs, so dass Silber-Partikel mit Gehalt von weniger als 5 ppm an Silber-, Natrium- und Kalium-Ionen gebildet werden,

25 Versetzen einer flüssigen organischen Komponente mit den Silber-Partikeln und

zumindest teilweises Aushärten der organischen Komponente.

30 Das vorgeschlagene Verfahren ist einfach und kostengünstig durchführbar.

Es kann damit ein antimikrobieller Kleb- und Beschichtungsstoff bereitgestellt werden, dessen antimikrobielle Wirkung besonders langanhaltend ist und der gleichzeitig keine zytotoxische Wirkung auf in Kontakt damit befindliches Gewebe hat. Mit dem Verfahren können feste Kleb- und Beschichtungsstoffe und teilweise aushärtende Haftklebstoffe hergestellt werden. Das Verfahren eignet sich auch allgemein zur Herstellung von Kunststoffen, vorzugsweise von aus mindestens einer flüssigen Komponente hergestellten Kunststoffen. Aus solchen Kunststoffen können z.B. medizinische Vorrichtungen, wie Katheter und dgl. hergestellt werden.

Bei einer ersten Verfahrensvariante wird der Silberdampf in der Gasphase kondensiert, so dass aus Primärpartikeln mit einer mittleren Korngröße von 10 bis 150 nm bestehende Aggregate gebildet werden, die eine mittlere Korngröße von 1 bis 20 μm aufweisen.

Bei dieser Verfahrensvariante bilden sich aus der Dampfphase zunächst die Primärpartikel. Die gebildeten Primärpartikel weisen eine extrem hohe Oberflächenenergie auf. Bei einer Aneinanderlagerung der Primärpartikel kommt es bereits bei der gegebenen Aktivierungsenergie zu Diffusionsprozessen, welche die Ausbildung von Sinterhälsen zur Folge haben. Es bilden sich Aggregate, bei denen die Primärpartikel durch Sinterhälse miteinander verbunden sind. Auf diese Weise können hochporöse Aggregate gebildet werden.

Nach einer weiteren Verfahrensvariante wird der Silberdampf an der Oberfläche einer Flüssigkeit kondensiert, so dass die Silber-Partikel eine mittlere Korngröße im Bereich von 10 bis 100 nm aufweisen. Bei dieser Verfahrensvariante wird die Bildung von Agglomeraten verhindert, indem durch eine Kondensation an einer Flüssigkeitsoberfläche die zur Bildung von Sinterhälsen erforderliche Aktivierungsenergie den Silber-

Partikeln entzogen wird. Auf diese Weise können nanodisperse antimikrobielle Kleb- und Beschichtungsstoffe hergestellt werden.

5 Bei der Flüssigkeit kann es sich um ein Vorprodukt der organischen Komponente oder die organische Komponente handeln. Das vorgeschlagene Verfahren ist besonders einfach durchführbar. Es kann in einer einzigen Vorrichtung eine homogene Dispersion der Silber-Partikel in der organischen Komponente
10 oder deren Vorprodukt hergestellt werden. Der Kleb- und Beschichtungsstoff kann durch Aushärten der organischen Komponente, z.B. durch Hinzufügen einer weiteren organischen Komponente, weiterverarbeitet werden.

15 Wegen weiterer vorteilhafter Ausgestaltungen wird auf die bereits beim antimikrobiellen Kleb- und Beschichtungsstoff beschriebenen Merkmale verwiesen, welche sinngemäß auch im Zusammenhang mit dem Verfahren anwendbar sind.

20 Nachfolgend werden anhand der Zeichnung Ausführungsbeispiele der Erfindung erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 Silber-Partikel dispergiert in Polytetrahydrofuran,

25 Fig. 2 Silber-Partikel dispergiert in Diethylhexylphthalat,

Fig. 3 Silber-Partikel dispergiert in Dimethylsiloxan,

30 Fig. 4 den Nachweis der antimikrobiellen Wirkung eines mit Silber-Partikel versetzten Epoxidharz-Klebstoffs,

Fig. 5 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Silberaggregats und

Fig.6 einen Hemmhofstest eines erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs.

Herstellung der metallischen Silber-Partikel:

5 Silber (99,95 Silberdraht der Firma Heraeus) wird durch Magnetron-Sputtern in einem Vakuumrezipienten bei einer Temperatur von 20°C und einem Druck von 0,01 bis 0,1 mbar in Argonatmosphäre verdampft. Die Verdampfung kann im Vakuumrezipienten auch thermisch, z. B. in einem Schmelztiegel, erfolgen. Der Silberdampf wird anschließend auf der Oberfläche einer Flüssigkeit abgeschieden oder zusammen mit der verdampften Flüssigkeit auf einer gekühlten Fläche kondensiert. Bei der Flüssigkeit kann es sich z. B. um Silikonöl, Polytetrahydrofuran, Diethylhexylphthalat oder Dimethylsiloxan handeln.

10 Dabei wird die Flüssigkeit kontinuierlich durchmischt, so dass die abgeschiedenen bzw. kondensierten metallischen Silber-Partikel in der Flüssigkeit homogen dispergiert werden. Als Flüssigkeit wird vorzugsweise die organische Komponente oder ein Vorprodukt der organischen Komponente des herzustellenden Kleb- und Beschichtungsstoffs verwendet.

15

20

Fig.1 zeigt nach dem vorgenannten Verfahren dispergierte sphärische Silber-Partikel in Polytetrahydrofuran. Es handelt sich dabei um ein Vorprodukt eines Epoxidharzes. Aus Fig.1 ist ersichtlich, dass die Silber-Partikel eine mittlere Korngröße von weniger als 10 nm aufweisen.

Fig.2 zeigt sphärische Silber-Partikel, welche nach dem vorgenannten Verfahren in Diethylhexylphthalat dispergiert worden sind. Es handelt sich dabei um eine Komponente für einen Anstrich aus Polyvinylchlorid (PVC). Auch hier liegt eine homogene Dispersion der Silber-Partikel in der Komponente vor. Die Silber-Partikel weisen eine mittlere Korngröße von weniger als 10 nm auf.

Fig.3 zeigt eine Dispersion von kugelförmigen Silber-Partikeln in einem Dimethylsiloxan. Es handelt sich dabei um eine Komponente eines Silikonklebers. Die Silber-Partikel weisen hier wiederum eine mittlere Korngröße von weniger als 10 nm auf.

Die vorbeschriebenen Dispersionen können anschließend, z.B. durch Zugabe einer weiteren flüssigen Komponente, ausgehärtet werden. Sie können auch mit funktionellen Gruppen, z.B. Acrylat- oder Methacrylatgruppen, versetzt oder z.B. im Falle des Polytetra-hydrofurans, copolymerisiert werden.

Nachfolgend werden Beispiele zur Herstellung der antimikrobiellen Kleb- und Beschichtungsstoffe beschrieben.

15

Beispiel 1

Präparation von bakteriziden Silikonmaterialien:

Eine Komponente, z.B. ein Binder, eines additionsvernetzenden Zweikomponenten-Silikonkautschuks auf Basis von Polydimethylphenylsiloxan (RTV-S691; Wacker) wird mit nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellten Silber-Partikeln dotiert. Die Komponente wird anschließend im Verhältnis 9:1 mit einer weiteren Komponente, z.B. einem Härter, gemischt. Die Aushärtung erfolgt bei T=25°C. Die resultierende Konzentration an Silber im ausgehärteten Material beträgt dabei 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 - 1 Gew.-%, Silber. Das aushärtbare Material lässt sich unmittelbar als Klebstoff, Lack oder nach Zugabe geeigneter Pigmente bzw. Farbstoffe auch als Druckfarbe verwenden.

Beispiel 2Präparation von bakteriziden Epoxidharzklebstoffen:

Ein Härter (HV 998, Ciba) eines pastösen Zweikomponentenklebstoff auf Epoxidharzbasis (Araldit AV138M, Ciba) wird nach dem oben beschriebenen Verfahren mit Silber-Nanopartikeln dotiert. Der dotierte Härter wird in das Epoxidharz eingerührt und bei Raumtemperatur ausgehärtet. Die Konzentration an Silber beträgt dabei 0,01 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.%, Silber im ausgehärteten Zweikomponentenklebstoff. Das aushärtbare Material lässt sich unmittelbar als Klebstoff, Lack oder nach Zugabe geeigneter Pigmente bzw. Farbstoffe z.B. als Druckfarbe verwenden.

15 Beispiel 3Präparation bakterizider und bakteriostatischer Epoxidharzklebstoffe:

Es werden Klebstoffe auf Basis kationisch härtender cycloaliphatischer Epoxidharze präpariert. Das Epoxidharz ERL 4221 (Union Carbide) wird mit Polytetrahydrofuran (PTHF) der Masse 1000 (PTHF 1000, BASF) copolymerisiert. PTHF dient zur Flexibilisierung bzw. als Weichmacher. Dabei enthält das PTHF 5 Gew.% über das oben beschriebene Verfahren eingearbeitetes Silber (Bezeichnung: PTHF-VERL-Ag). Hieraus resultiert ein Silbergehalt der erfindungsgemäßen Proben von 1 Gew.%. Bei den Vergleichsbeispielen ist kein Silber enthalten. Die thermische kationische Härtung erfolgt unter Zusatz eines Initiators. Als Initiator kann z.B. das Iodoniumsalz Rhodorsil 2074 (Rhodia) mit Ascorbinsäure-6-hexadecanat (ASHD) als Beschleuniger und zum anderen mit α,α -Dimethyl-benzylpyridinium hexafluoroantimonat (S. Nakano, T. Endo, J. Polym. Sci.: Part A, 34 (1996) 475) verwendet werden. Die Härtung erfolgt mit folgendem Temperaturprogramm: 90 min 80°C, 60 min 100°C und 60 min 120°C.

Die Zusammensetzung der einzelnen Mischungen in Gew.% und die mikrobiologische Wirkung auf *Staphylokokkus epidermidis* ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Harz	Flexibilisa- tor	Initiator	Art des Bei- spiels	mikrobiolo- gische Wir- kung
79% ERL 4221	20% PTHF	1% α,α -Dime- thylbenzyl- pyridinium hexafluoroanti- monat	Ver- gleich	keine
78% ERL 4221	20% PTHF	1% Rhodorsil 2074, 1% ASHD	Ver- gleich	keine; Fig. 4, Probe A
79% ERL 4221	20% PTHF- VERL-Ag	1% α,α -Dime- thylbenzylpyri- dinium hexaflu- oroantimonat	erfin- dungs- gemäß	bakteriosta- tisch; Fig. 4, Probe B
78% ERL 4221	20% PTHF- VERL-Ag	1% Rhodorsil 2074, 1% ASHD	erfin- dungs- gemäß	bakterizid; Fig. 4, Probe C

5

Die in den Fig. 4 gezeigten Ergebnisse sind nach dem aus der DE 197 51 581 A1 bekannten Verfahren ermittelt worden. Dieses Verfahren ist ferner beschrieben in Bechert, Thorsten et al., Nature Medicine, Vol. 6, No. 8 (09/2000). Der Offenbarungshalt der beiden vorgenannten Dokumente wird hiermit einbezogen.

Es werden zunächst jeweils 8 Parallelproben derselben Charge des Epoxidharzklebstoffs angefertigt. Die Proben sind üblicherweise zylinderförmig ausgebildet. Sie weisen eine Länge von etwa 1 cm und einen Durchmesser von 2 bis 5 mm auf. An-

schließend wird in jede Vertiefung der Mikrotiterplatte 200 µl der Bakterien-enthaltenden Lösung gefüllt. Die Proben werden bei 37°C für eine Stunde inkubiert. Die Proben werden dann entnommen und dreimal mit physiologischem Puffern gewaschen. Dann werden die Proben in die Vertiefungen einer Mikrotiterplatte gelegt, welche mit einem Minimalmedium gefüllt sind. Pro Vertiefung werden 200 µl an Minimalmedium eingefüllt. Die Proben werden für 24 Stunden bei 37°C inkubiert. Anschließend werden die Proben entnommen und verworfen. Zu jeder Vertiefung der Mikrotiterplatte werden 50 µl eines Vollmediums (Trypcasesoja) zugegeben. Anschließend wird die Trübung bzw. Absorption der Lösung im Abstand von 30 Minuten über einen Zeitraum von 48 Stunden gemessen. Die Lösung wird dabei auf einer Temperatur von 37°C gehalten. Die Trübungsmessung erfolgt mit Licht einer Wellenlänge von 578 nm mittels eines geeigneten Lesegeräts. Eine Trübung zeigt an, dass Bakterien von der Oberfläche der Probe in die Umgebung abgegeben worden sind.

Die in Fig. 4 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass durch geeignete Wahl des Initiators die bakterizide Wirkung der Klebstoffe gesteuert werden kann. Das aushärtbare Material lässt sich unmittelbar als Klebstoff, Lack oder nach Zugabe geeigneter Pigmente bzw. Farbstoffe z.B. als Druckfarbe verwenden.

Fig. 5 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des erfindungsgemäßen Silberaggregats. Das Silberaggregat besteht im Wesentlichen aus kugeligen Primärpartikeln mit einer mittleren Korngröße von etwa 20 nm. Die Primärpartikel sind im Wesentlichen über Sinterhälse miteinander verbunden. Sie bilden ein hochporöses Gerüst. Das hier gezeigte Silberaggregat hat eine Größe von etwa 10 µm. Solche Silber-Aggregate können anstelle der in den vorhergehenden Beispielen beschriebenen feinen Silber-Partikel ebenfalls dem Kleb- und Beschichtungsstoff zugesetzt sein. Es werden damit vergleichbare Ergebnis-

se hinsichtlich der antimikrobiellen Wirkung sowie im Hemmhoftest erzielt.

Fig. 6 zeigt einen Hemmhoftest eines erfindungsgemäßen Kleb-
5 und Beschichtungsstoffs. Es handelt sich dabei um einen Po-
lyurythan-Lack, dem 0,1 Gew.% Silber-Partikel zugesetzt sind.
Bei den Silber-Partikeln handelt es sich um Agglomerate, wie
sie in Fig. 5 gezeigt sind. Die Proben sind in TSB-Agar als
Nährmedium eingesetzt, dem als Testorganismus Staphylokokkus
10 epidermidis zugefügt ist. Die Proben sind 48 Stunden bebrütet
worden. Wie aus Fig. 6 ersichtlich ist, zeigen die Proben
keinen Hemmhof. Sie werden insoweit nicht als zytotoxisch
wirkend angesehen.

Patentansprüche

1. Antimikrobieller Kleb- und Beschichtungsstoff, der als antimikrobielle Komponente metallische Silber-Partikel mit einem Gehalt von weniger als 5 ppm an Silber-, Natrium- und Kalium-Ionen enthält.
5
2. Antimikrobieller Kleb- und Beschichtungsstoff nach Anspruch 1, wobei die mittlere Korngröße der Partikel kleiner als 100 nm, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 50 nm, ist.
10
3. Antimikrobieller Kleb- und Beschichtungsstoff nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Silber-Partikel aus Aggregaten von Primärpartikeln mit einer mittleren Korngröße zwischen 10 und 150 nm gebildet sind.
15
4. Antimikrobieller Kleb- und Beschichtungsstoff nach Anspruch 3, wobei die Primärpartikel eine mittlere Korngröße im Bereich von 80 bis 140 nm aufweisen.
20
5. Antimikrobielles Material nach Anspruch 3 oder 4, wobei die Aggregate eine mittlere Korngröße von 1 bis 20 µm, vorzugsweise 10 bis 20 µm, aufweisen.
25
6. Antimikrobielles Material nach einem der Ansprüche 3 bis 5, wobei die Aggregate eine Porosität von bis 95% aufweisen.
7. Antimikrobielles Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Aggregate eine Oberfläche von 3 bis 6 m² pro Gramm aufweisen.
30
8. Antimikrobielles Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Silber einen im Wesentlichen ungestörten Gitteraufbau aufweist.
35

9. Antimikrobieller Kleb- und Beschichtungsstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei er aus mindestens einer flüssigen organischen Komponente hergestellt ist.
- 5 10. Antimikrobieller Kleb- und Beschichtungsstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei er durch Mischen der organischen Komponente mit mindestens einer weiteren organischen Komponente hergestellt ist.
- 10 11. Antimikrobieller Kleb- und Beschichtungsstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Silber-Partikel unmittelbar der flüssigen organischen Komponente oder unmittelbar einem flüssigen Vorprodukt derselben zugesetzt sind.
- 15 12. Antimikrobieller Kleb- und Beschichtungsstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei 0,01 bis 5,0 Gew.% an Silber-Partikeln zugesetzt sind.
- 20 13. Antimikrobielles Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Aggregate mit der organischen Komponente vollständig infiltriert sind.
- 25 14. Antimikrobieller Kleb- und Beschichtungsstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die organische Komponente und/oder die weitere organische Komponente als wesentlichen Bestandteil ein Acrylat- oder ein Methacrylat enthält.
- 30 15. Antimikrobieller Kleb- und Beschichtungsstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die organische Komponente und/oder die weitere organische Komponente als wesentlichen Bestandteil ein Epoxid, Urethan, Silikon oder Cyanacrylat enthält.

16. Antimikrobieller Kleb- und Beschichtungsstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei als weiterer Zusatz Kationen mindestens eines der folgenden Metalle enthalten sind: Au, Pt, Pd, Ir, Sn, Cu, Sb, Zn.

5

17. Antimikrobieller Kleb- und Beschichtungsstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Kationen gebunden in Ionentauschern, in Form eines Komplexes oder als Salz zugesetzt sind.

10

18. Antimikrobieller Kleb- und Beschichtungsstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Salz ein Salz einer, vorzugsweise polymeren, Carbonsäure ist.

15

19. Antimikrobieller Kleb- und Beschichtungsstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Kleb- und Beschichtungsstoff ein Klebstoff, insbesondere ein Haftklebstoff, ist.

20

20. Antimikrobieller Kleb- und Beschichtungsstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die organische und/oder die weitere organische Komponente einen oder mehrere der folgenden Zusätze enthält: Lösungsmittel, Füllstoff, Pigment, Bindemittel, Weichmacher, Trockengstoff, Fungizid.

25

21. Antimikrobieller Kleb- und Beschichtungsstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Kleb- und Beschichtungsstoff ein Lack, ein Anstrichstoff oder eine aushärtbare Dispersion ist.

30

22. Verwendung des Kleb- und Beschichtungsstoffs nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung und/oder Beschichtung von Wundauflagen, Verbandsstoffen, Inkontinenzprodukte, medizinischen Vorrichtungen, Verpackungs-

35

mitteln, zum Beschichten von Wänden von Gebäuden, Gehäusen und/oder Bauteilen technischer Vorrichtungen.

23. Verfahren zur Herstellung eines Kleb- und Beschichtungsstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 21 mit folgenden Schritten:

Erzeugen eines Silberdampfs mittels Sputtern oder durch Verdampfen in einem Vakuumrezipienten

10 Kondensieren des Silberdampfs, so dass Silber-Partikel mit einem Gehalt von weniger als 5 ppm an Silber-, Natrium und Kalium-Ionen Gehalt gebildet werden,

15 Versetzen einer flüssigen organischen Komponente mit den Silber-Partikeln und

zumindest teilweises Aushärten der organischen Komponente.

20 24. Verfahren nach Anspruch 23, wobei der Silberdampf in der Gasphase kondensiert wird, so dass aus Primärpartikeln mit einer mittleren Korngröße von 10 bis 150 nm bestehende Aggregate gebildet werden, die eine mittlere Korngröße von 1 bis 20 μm aufweisen.

25 25. Verfahren nach Anspruch 23, wobei der Silberdampf an der Oberfläche einer Flüssigkeit kondensiert wird, so dass die Silber-Partikel eine mittlere Korngröße im Bereich von 10 bis 100 nm aufweisen.

30 26. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 oder 25, wobei als Flüssigkeit die organische Komponente oder ein Vorprodukt derselben verwendet wird.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 26, wobei die Silberpartikel anstelle der organischen Komponente einem Vorprodukt derselben zugesetzt und nachfolgend die organische Komponente hergestellt wird.

5 28. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 27, wobei 0,01 bis 5,0 Gew.% an Silber-Partikeln der organischen Komponente zugesetzt werden.

10 29. Verfahren nach einem der Ansprüche 23bis 28, wobei die organische Komponente mit mindestens einer weiteren flüssigen organischen Komponente gemischt wird.

15 30. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 30, wobei die organische Komponente und/oder die weitere organische Komponente als wesentlichen Bestandteil ein Acrylat- oder ein Methacrylat enthält.

20 31. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 30, wobei die organische Komponente und/oder die weitere organische Komponente als wesentlichen Bestandteil ein Epoxid, Urethan, Silikon oder Cyanacrylat enthält.

25 32. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 31, wobei der organischen Komponente und/oder der weiteren organischen Komponente Kationen mindestens eines der folgenden Metalle zugesetzt wird/werden: Au, Pt, Pd, Ir, Sn, Cu, Sb, Zn.

30 33. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 32, wobei die Kationen gebunden in Ionentauschern, in Form eines Komplexes oder als Salz zumindest der ersten organischen Komponente zugesetzt werden.

34. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 33, wobei das Salz ein Salz einer, vorzugsweise polymeren, Carbonsäure ist.

5 35. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 34, wobei der organischen Komponente und/oder der weiteren organischen Komponente einer oder mehrere der folgenden Zusätze zugesetzt wird/werden: Lösungsmittel, Füllstoff, Pigment, Bindemittel, Weichmacher, Trockenstoff, Fungizid.

1/3

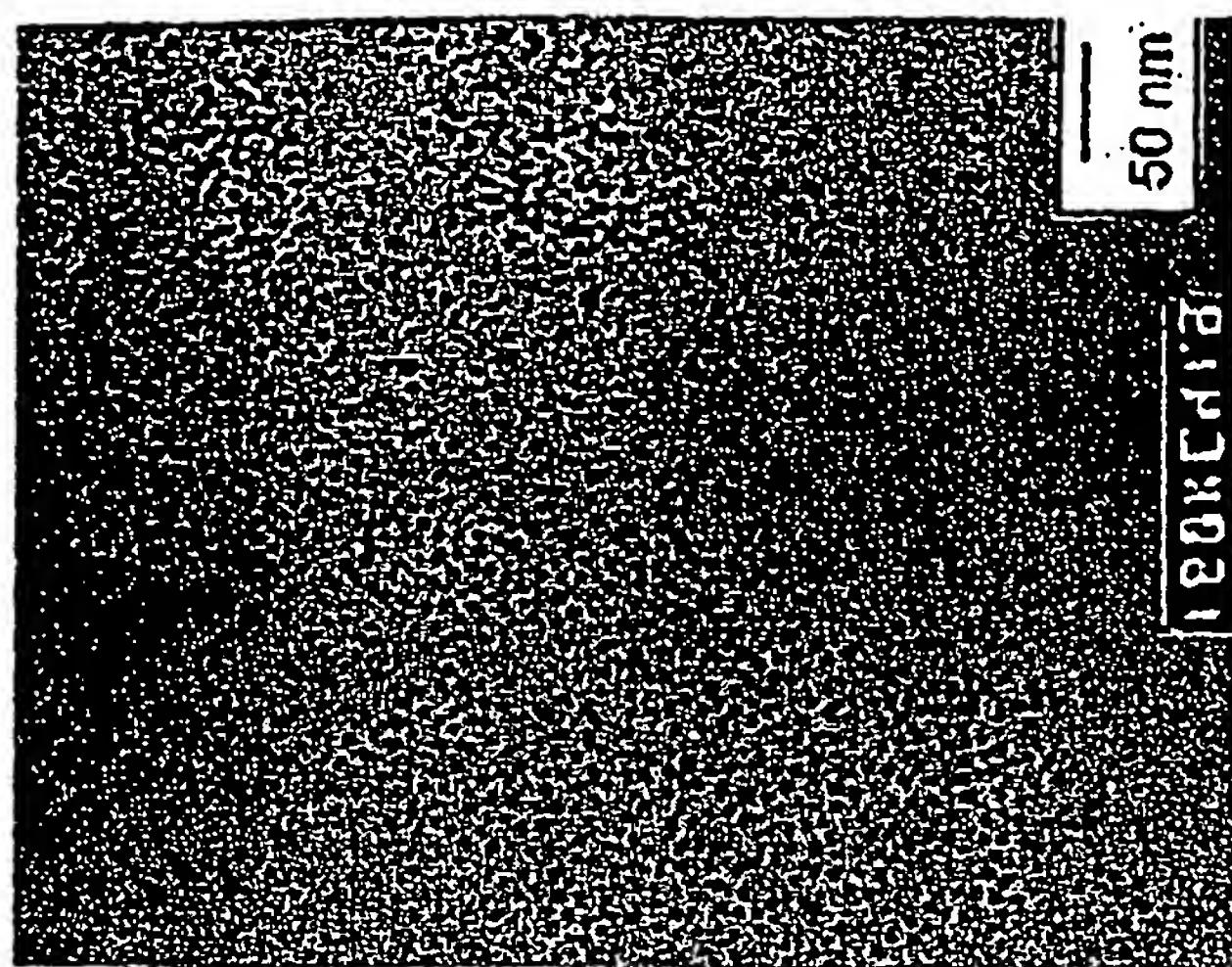


Fig. 2

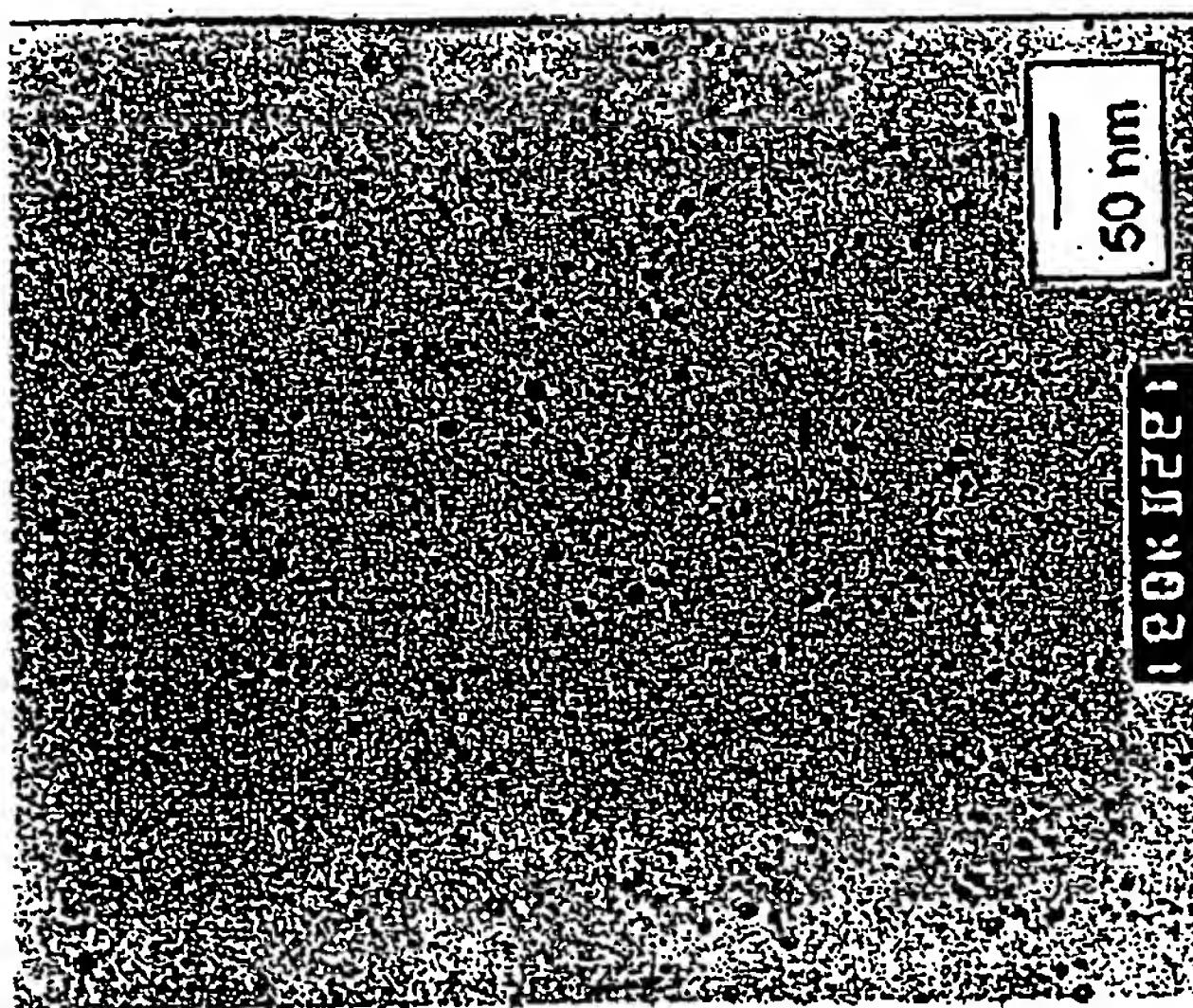


Fig. 1

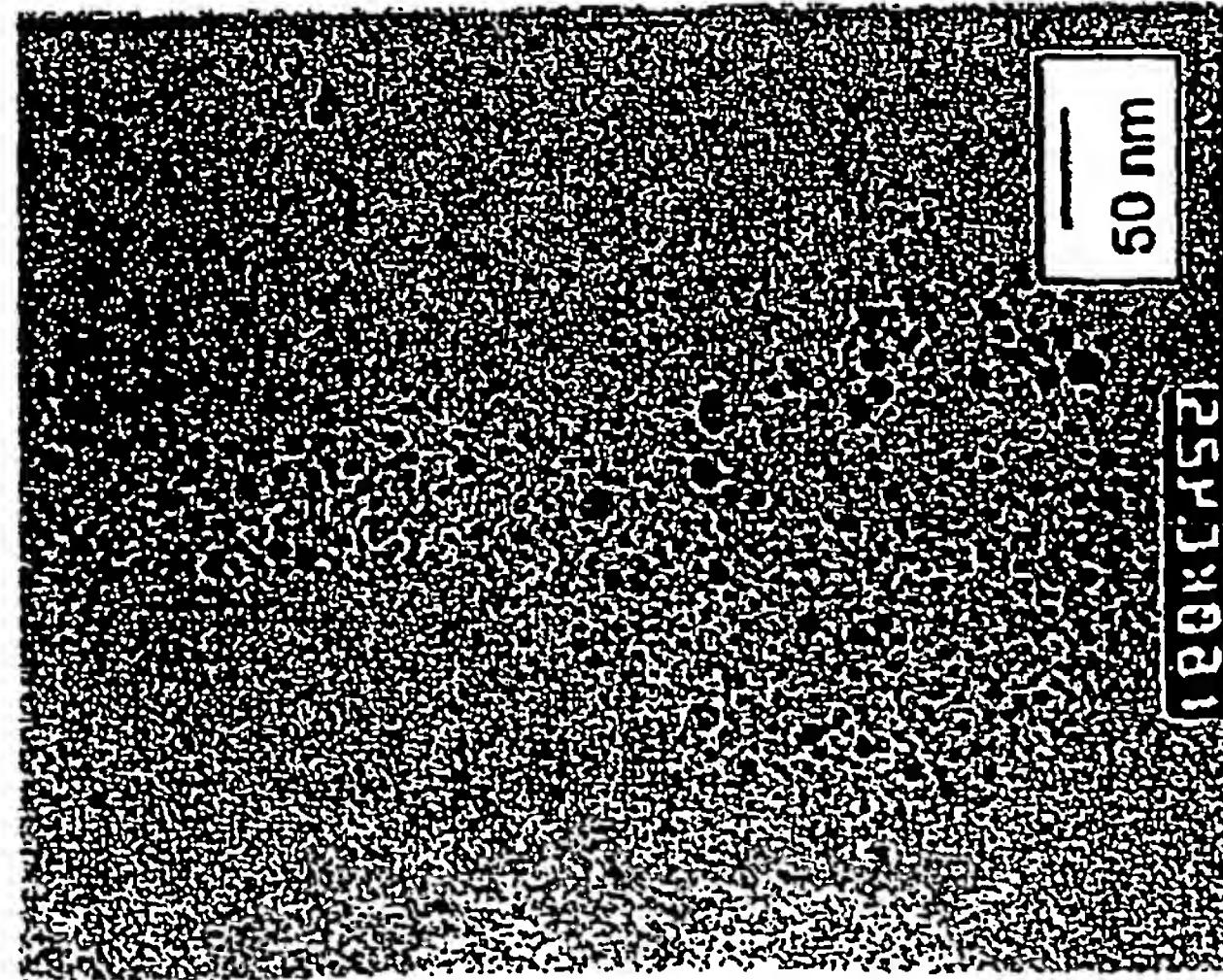


Fig. 3

2/3

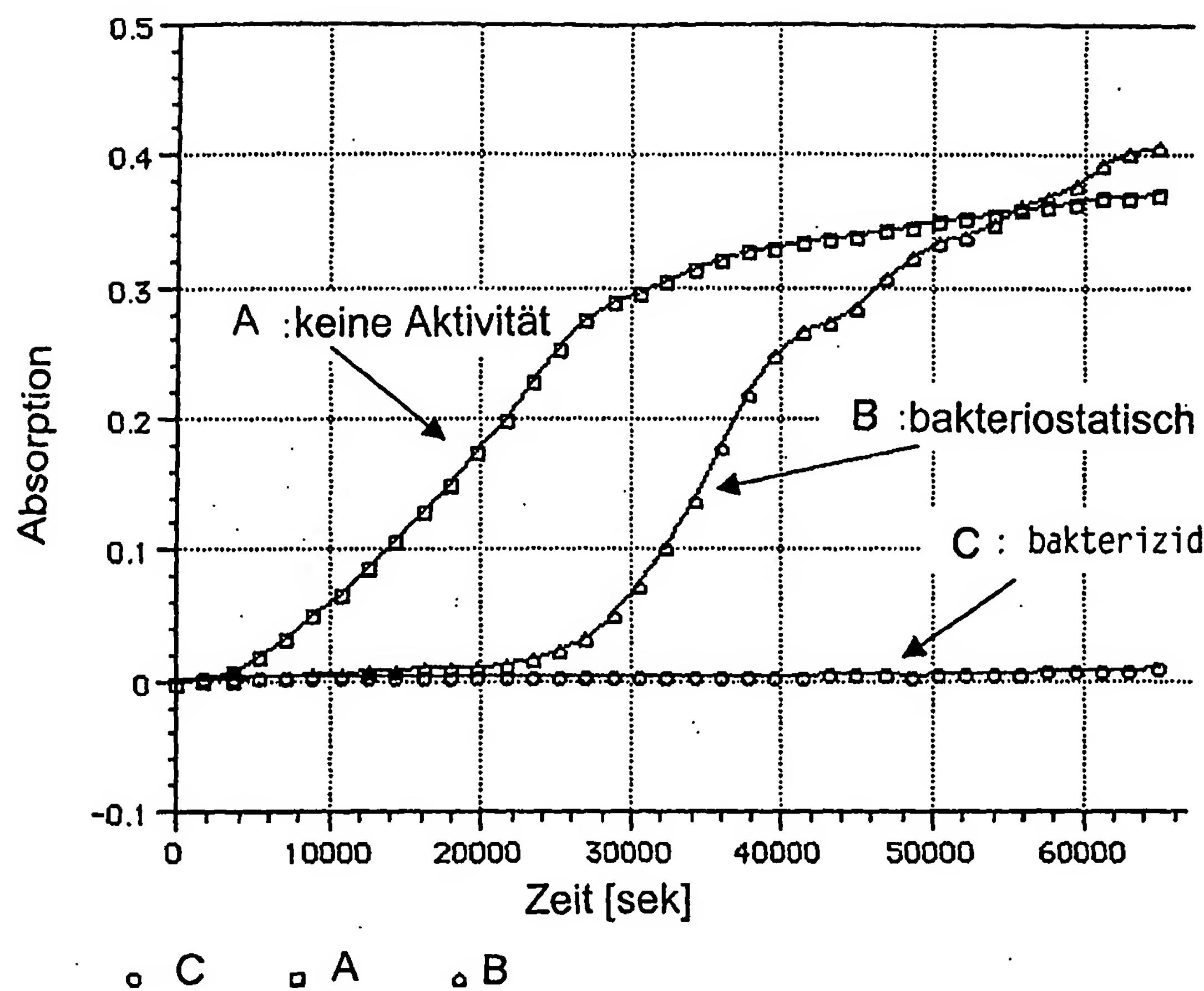


Fig. 4

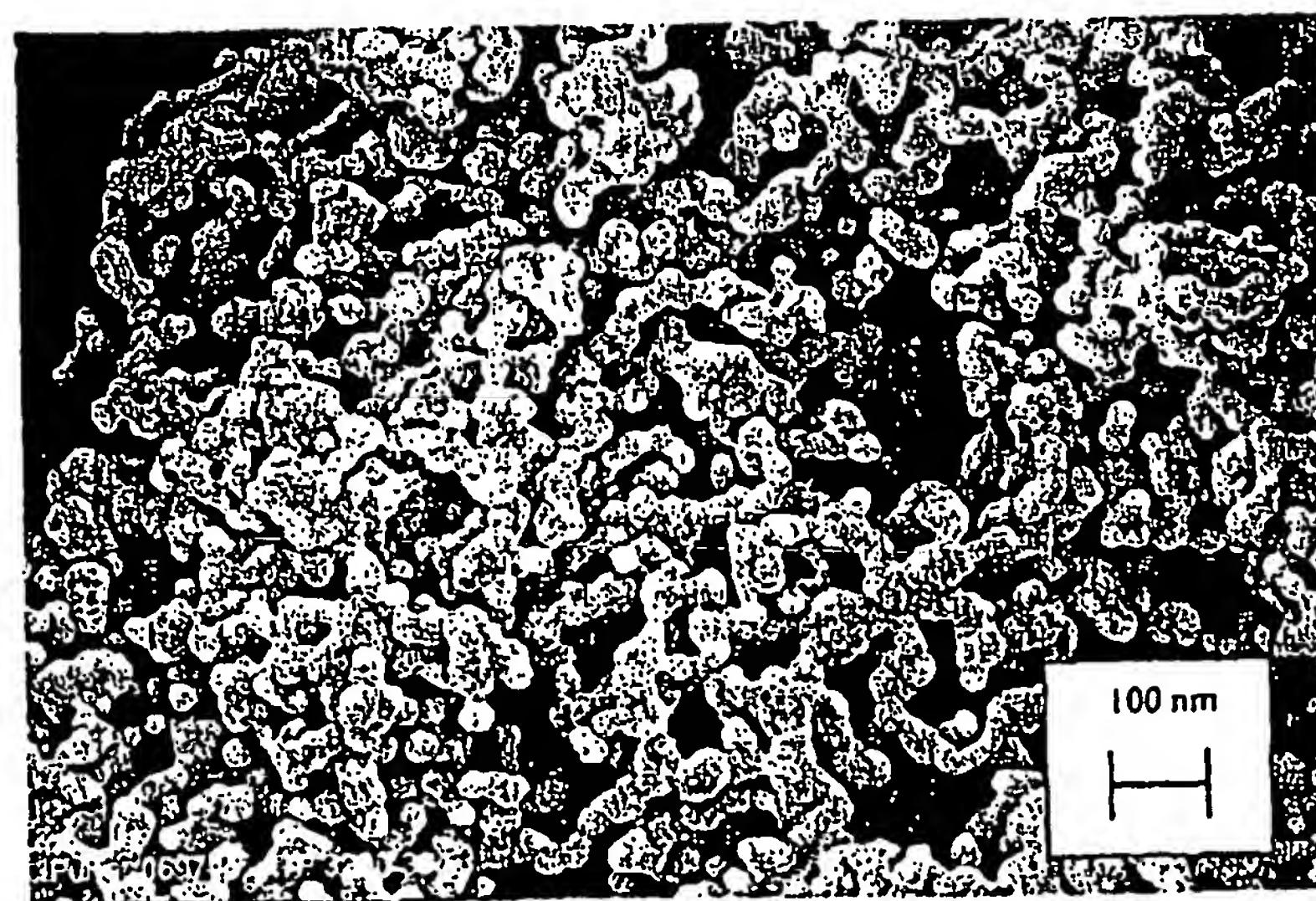


Fig. 5

BEST AVAILABLE COPY

3/3

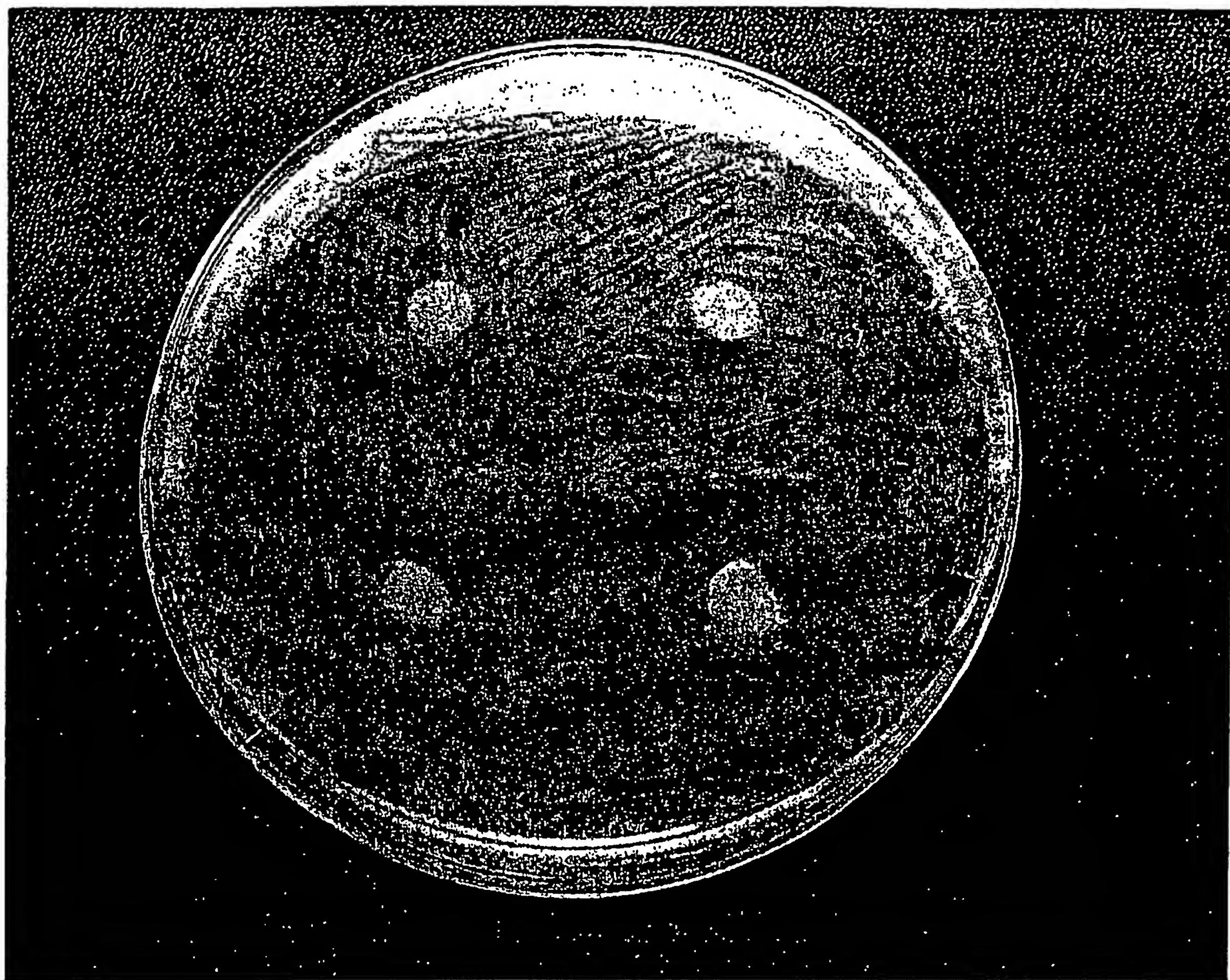


Fig. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/10463

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61L15/58 A61L15/46 A61L15/18 C09J9/00 C09J11/04
C08K3/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61L C09J C09D C08K A61F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199909 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 1999-101274 XP002226346 & JP 10 330654 A (SUMITOMO CEMENT CO LTD), 15 December 1998 (1998-12-15) abstract ----</p>	1,2,9, 11,12, 21,22
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 200171 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A96, AN 2001-613102 XP002226347 & JP 2001 137279 A (SEKISUI CHEM IND CO LTD), 22 May 2001 (2001-05-22) abstract ----</p>	1,9,12, 14,19,22

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the International filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

'T' later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

'&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the International search report

7 January 2003

20/01/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schlicke, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/10463

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 56 790 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 1 July 1999 (1999-07-01) claims 1-5,7-9,11,19-21 column 4, line 66 -column 5, line 2 ----	1,2, 9-12,14, 15,20-22
A	US 4 849 223 A (PRATT ALLIN S ET AL) 18 July 1989 (1989-07-18) cited in the application claims 1-8 column 3, line 27 - line 36 -----	1-35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/10463

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
JP 10330654	A	15-12-1998	NONE			
JP 2001137279	A	22-05-2001	NONE			
DE 19756790	A	01-07-1999	DE WO EP JP	19756790 A1 9932546 A1 1042393 A1 2001527108 T	01-07-1999 01-07-1999 11-10-2000 25-12-2001	
US 4849223	A	18-07-1989	AT CA DE DE EP JP JP	88324 T 1291421 A1 3587286 D1 3587286 T2 0190504 A2 7030205 B 61190536 A	15-05-1993 29-10-1991 27-05-1993 23-09-1993 13-08-1986 05-04-1995 25-08-1986	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/10463

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61L15/58 A61L15/46 A61L15/18 C09J9/00 C09J11/04
C08K3/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61L C09J C09D C08K A61F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199909 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 1999-101274 XP002226346 & JP 10 330654 A (SUMITOMO CEMENT CO LTD), 15. Dezember 1998 (1998-12-15) Zusammenfassung --- DATABASE WPI Section Ch, Week 200171 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A96, AN 2001-613102 XP002226347 & JP 2001 137279 A (SEKISUI CHEM IND CO LTD), 22. Mai 2001 (2001-05-22) Zusammenfassung --- -/-/	1,2,9, 11,12, 21,22 1,9,12, 14,19,22

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
7. Januar 2003	20/01/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Schlicke, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/10463

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 197 56 790 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 1. Juli 1999 (1999-07-01) Ansprüche 1-5,7-9,11,19-21 Spalte 4, Zeile 66 - Spalte 5, Zeile 2 ---- A	1,2, 9-12,14, 15,20-22
A	US 4 849 223 A (PRATT ALLIN S ET AL) 18. Juli 1989 (1989-07-18) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-8 Spalte 3, Zeile 27 - Zeile 36 -----	1-35

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/10463

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 10330654	A 15-12-1998	KEINE	
JP 2001137279	A 22-05-2001	KEINE	
DE 19756790	A 01-07-1999	DE 19756790 A1 WO 9932546 A1 EP 1042393 A1 JP 2001527108 T	01-07-1999 01-07-1999 11-10-2000 25-12-2001
US 4849223	A 18-07-1989	AT 88324 T CA 1291421 A1 DE 3587286 D1 DE 3587286 T2 EP 0190504 A2 JP 7030205 B JP 61190536 A	15-05-1993 29-10-1991 27-05-1993 23-09-1993 13-08-1986 05-04-1995 25-08-1986